

X70 管线钢 180 t LF 深脱硫精炼工艺的优化

邹长东¹ 赵家七¹ 周彦召¹ 耿涛¹ 丁振涛²
(江苏省沙钢1 钢铁研究院;2 宏发炼钢厂,张家港 215625)

摘要 X70 管线钢的生产流程为 KR 铁水预脱硫-180 t BOF-LF-RH-板坯连铸工艺。通过优化精炼渣成分和造渣制度,以及根据底吹流量(400~700 L/min)对终点[S]的影响,制定了 LF 深脱硫工艺。生产试验结果表明,通过控制精炼渣成分(%)45~55CaO,30~40Al₂O₃,≤10SiO₂,≤10MgO,≤1.5(TFe+MnO),造渣时分两批(首次出钢过程第二批 LF 到站加入)或多批加入石灰,精炼过程根据炉渣情况适当调渣,LF 精炼脱硫期的底吹气体流量为 500~700 L/min,可在 40 min 内将钢液[S]降低到 10×10⁻⁶以下,满足了管线钢快速深脱硫的需求。

关键词 180 t LF 精炼 X70 管线钢 深脱硫 底吹气体流量 工艺优化

Optimization of 180 t LF Deep Desulphurization Refining Process for Pipeline Steel X70

Zou Changdong¹, Zhao Jiaqi¹, Zhou Yanzhao¹, Geng Tao¹ and Ding Zhentao²
(1 Research Institute of Iron and Steel, 2 Hongfa Steelmaking Works, Jiangsu Shasteel, Zhangjiagang 215625)

Abstract The production flow sheet for pipeline steel X70 is KR metal pre-desulphuration-180 t BOF-LF-RH-slab CC process. With optimization of refining slag ingredient and slagging operation, and based on effect of bottom gas blowing rate (400~700 L/min) on end [S], the LF deep desulphurization process has been schemed. Pilot production results show that by controlling refining slag ingredient (%) 45~55CaO, 30~40Al₂O₃, ≤10SiO₂, ≤10MgO, ≤1.5(TFe+MnO), with the technology measures including during slagging the lime being added in two separate batch (first in tapping, second at beginning of LF refining) or being added in multi-batch, during LF refining according to slag condition adjusting ingredient of slag, and bottom gas blowing rate 500~700 L/min during LF desulphurization period, the sulphur content in liquid- [S] could be decreased to lower than 10×10⁻⁶ in 40 min to meet the requirement of quick deep desulphurization for pipeline steel.

Material Index 180 t LF Refining, Pipeline Steel X70, Deep Desulphurization, Bottom Gas Blowing Rate, Process Optimization

对于绝大部分钢种,钢中的硫元素为有害杂质元素,容易引起“热脆”,影响钢的性能。对一些高级别品种钢,如用于石油、天然气等管道运输的管线钢,对抗氢致裂纹、抗低温冲击等性能要求较高,而硫元素是严重恶化这些性能有害元素^[1],应尽量降低管线钢中硫元素的含量。

沙钢冶炼管线钢的工艺流程为:KR 铁水预脱硫→转炉→LF→RH→连铸。铁水深脱硫后尽量将脱硫渣扒除,转炉冶炼时使用清洁废钢,以减少转炉冶炼过程的回硫,然后在 LF 精炼后进行深脱硫。沙钢的 RH 真空精炼炉没有脱硫功能,LF 精炼是管线钢控制硫含量的最后一道工序。

LF 精炼脱硫反应是钢-渣之间的反应,渣系的选择至关重要。沙钢冶炼管线钢的 LF 精炼渣为 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ 渣系,CaF₂ 含量为 5%~15%。该渣系的特点是造渣过程简单方便,但缺点也是显而易见:

(1)深脱硫效果不稳定,对 X70 管线钢,精炼终

点的平均硫含量为 25×10⁻⁶左右;

(2)CaF₂ 中的氟在高温下容易挥发,造成环境污染、危害人体健康;

(3)渣中的 CaF₂ 会加快钢包炉衬的侵蚀。

鉴于此,欧美、日本等许多国家和地区都禁止 CaF₂ 的使用。随着我国环境保护的加强,含氟类的精炼渣也将逐步被淘汰。

钢渣之间的混合是影响脱硫效果的另一重要因素。钢包底吹气体是 LF 精炼强化钢渣间反应的主要手段。底吹气体流量越大,搅拌能越大,钢渣间的反应越充分,脱硫速率常数也越大^[2]。但底吹气体流量过大时,钢液容易裸露,导致钢液的二次氧化,不利于夹杂物的控制。对管线钢的 LF 冶炼,需要寻找合适的底吹气体制度。

为降低管线钢的生产成本,稳定脱硫效果,根据 LF 精炼炉冶炼管线钢的特点,从精炼渣系、造渣制度和底吹气体制度三方面入手,对管线钢 LF 精炼深脱硫的工艺进行优化。

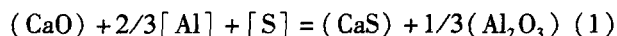
1 LF 深脱硫工艺的优化

精炼渣的选择对 LF 精炼脱硫至关重要,在确定好精炼渣成分后,需要在出钢和 LF 精炼中配合适当的造渣制度,尽量使过程中的炉渣具有良好的流动性,同时以合适的底吹气体,提高钢水中的硫向炉渣界面的扩散,促进脱硫反应的进行。

1.1 精炼渣系的选择

随着用户对钢中硫含量要求的日益严格,众多钢铁生产企业均非常重视 LF 精炼渣的开发,如首钢^[3]开发的深脱硫渣成分为 $\leq 8\%$ (MgO), $54\% \sim 59\%$ (CaO), $25\% \sim 30\%$ (Al_2O_3), $6\% \sim 10\%$ (SiO_2),可将钢液中的[S]降低到 10×10^{-6} 以下;马钢^[4]生产管线钢的精炼渣成分为 $4\% \sim 8\%$ (MgO), $55\% \sim 60\%$ (CaO), $25\% \sim 30\%$ (Al_2O_3), $7\% \sim 12\%$ (SiO_2),钢液中的硫含量-[S]可控制在 20×10^{-6} 以下,平均脱硫率为 73.2%;本钢^[5]生产 X70 管线钢的精炼渣成分为 $\leq 10\%$ (MgO), $50\% \sim 60\%$ (CaO), $\geq 20\%$ (Al_2O_3), $\leq 10\%$ (SiO_2), $\leq 1.5\%$ (MnO + FeO),[S]在 $4 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ 范围内,平均为 14×10^{-6} 。

管线钢为低碳铝镇静钢,LF 精炼过程的脱硫反应为^[6]:



$$K_1 = \left[\frac{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} f_{(\text{S})}}{a_{(\text{CaO})}} \right] \left(\frac{1}{[\text{Al}]^{2/3}} \right) \left[\frac{(\text{S})}{[\text{S}]} \right] \quad (2)$$

式中: K_1 -反应平衡常数; $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 、 $a_{(\text{CaO})}$ -渣中 Al_2O_3 、CaO 的活度;[Al]、[S]、(S)-钢液中 Al、S 的质量分数和渣中 S 的质量分数; $f_{(\text{S})}$ -渣中 S 的活度系数。

用炉渣因子((S.P.)),Slag Parameter 缩写)来表征 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系的脱硫能力,(S.P.)的定义如下^[7]:

$$(\text{S.P.}) = \frac{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1/3} f_{(\text{S})}}{a_{(\text{CaO})}} = \frac{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1/3}}{a_{(\text{CaO})} (\text{S})_{\text{sat}}} \quad (3)$$

式中:(S)_{sat}-渣中 S 的饱和含量。

由(2)和(3)式可以得到硫分配比(L_s)与炉渣因子的关系为:

$$L_s = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} = \frac{1}{(\text{S.P.})} [\text{Al}]^{2/3} K_1 \quad (4)$$

L_s 越大,炉渣的脱硫能力越强。由式(4)可知, L_s 随着(S.P.)值的减小而增大,深脱硫精炼渣应选择(S.P.)值较小的渣系。根据小仓康嗣等人的研

究结果^[7],炉渣成分为 60% (CaO),30% (Al_2O_3),10% (SiO_2)时,CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系的(S.P.)值较小,为 0.1,炉渣具有较好的深脱硫效果,可使钢液中的硫-[S]低于 5×10^{-6} 。

脱硫反应主要发生在钢-渣界面,炉渣的流动性越好,脱硫效果越好。一定温度范围内,降低炉渣的熔点可提高炉渣的流动性。由 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 的相图可知,控制渣中 Al_2O_3 的含量在合适的范围内可获得低熔点的炉渣成分。

根据上述分析,为管线钢选择的精炼渣成分为 45% ~ 55% (CaO),30% ~ 40% (Al_2O_3), $\leq 10\%$ (SiO_2), $\leq 10\%$ (MgO), $\leq 1.5\%$ (TFE + MnO),和其它不可避免的杂质。

1.2 造渣制度的优化

基于管线钢精炼渣系的特点,结合实际生产中的 Al 损情况,本文新开发的精炼渣只需石灰、脱氧产物和不可避免的下渣即可成渣,无需加入其它如预熔渣、萤石之类的额外造渣剂。由于造渣过程中只使用了石灰,为尽量保证过程中的炉渣为液态渣,需要对造渣工艺进行优化。

冶炼管线钢时,转炉出钢加入铝块进行脱氧,同时加入石灰造渣,具体工艺如下:

(1)转炉出钢造渣:石灰在出钢量为 1/3 左右时开始加入,随脱氧剂、合金等一起加入。出钢结束后,看炉渣情况决定是否开底吹气体进行 1 ~ 2 min 的搅拌。为使 LF 到站的炉渣为液态渣,控制出钢过程石灰加入量 $W_{\text{lime_LD}}$ 为:

$$W_{\text{lime_LD}}(\text{kg}) = 28.2 + 0.71 \times [\text{O}], \quad 450 \times 10^{-6} < [\text{O}] < 100 \times 10^{-6} \quad (5)$$

式中:[O]-转炉终点钢水中氧的质量分数。

(2)LF 精炼造渣:钢包到 LF 站后,加入剩余的石灰,加入量 $W_{\text{lime_LF}}$ 为:

$$W_{\text{lime_LF}}(\text{kg}) = 119.1 + 0.22 \times [\text{O}], \quad 450 \times 10^{-6} < [\text{O}] < 100 \times 10^{-6} \quad (6)$$

精炼过程中根据炉渣的流动情况,适当补加石灰,确保炉渣具有良好的流动性;并根据炉渣的颜色判断炉渣的氧化性,加入适量的电石进行扩散脱氧。根据上述造渣方法,可基本确保精炼终点的炉渣成分处于新开发的精炼渣成分范围内。

1.3 底吹气体制度优化方案

根据 LF 精炼过程的特点,设计了 4 种不同的底吹气体流量试验方案,如图 1,直接在沙钢宏发炼钢

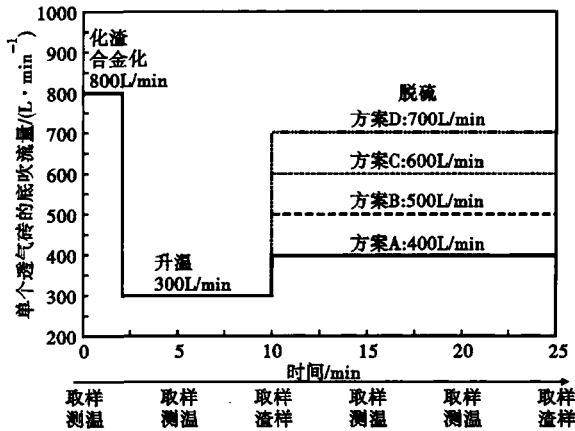


图1 4种底吹气体流量试验方案

Fig. 1 Schematics of four kinds of bottom gas blowing rate mode

厂大生产时进行试验。试验用钢包容积为 180 t, 底部有 2 个透气砖, 并同时工作, 后续所述底吹气体流量均为每个透气砖的流量。

LF 到站后, 需加石灰造渣, 前 3 min 直接将底吹气体流量调节为 800 L/min, 促进化渣; 3 ~ 10 min, 主要任务是快速升温, 底吹气体流量设为恒定值 300 L/min, 尽量使钢水温度达到 1 600 °C 以上, 为脱硫提供良好的热力学条件; 10 ~ 25 min, 主要为脱硫阶段, 设计了 4 种方案: 方案 A、B、C、D 的底吹气体流量分别为 400、500、600、700 L/min。为减少对现场生产的干扰, 试验进行至 25 min 时结束, 25 min 后按原有工艺执行操作。方案 A、B、D 各试验 2 炉, 方案 C 试验 3 炉。

2 试验结果及试用效果

2.1 底吹气体制度优化结果

一般情况下, 脱硫反应可以近似看作一级反应, 脱硫反应的速率方程可以表示为^[8]:

$$-d[S]/dt = k_s \cdot [S] \quad (7)$$

积分后, 公式(7)变换为:

$$\ln([S]_t/[S]_0) = -k_s \cdot t \quad (8)$$

由公式(8)可知, 使用不同时刻钢水中的硫含量, 作 $-\ln([S]_t/[S]_0) \sim t$ 图, 然后对数据进行线性拟合, 得到的斜率即为脱硫速率常数。

图 2(a) 和 (b) 分别为脱硫 25 min 时钢水的硫含量和酸溶铝的损失与底吹气体流量的关系。随着底吹气体流量的增加, 钢水的硫含量呈降低的趋势, 酸溶铝的损失呈增大的趋势。

图 3(a) 和 (b) 分别为实验过程的脱硫率和脱硫速率常数与底吹气体流量的关系。随着底吹气体流量的增大, 脱硫率和脱硫速率常数均呈增大的趋势。底吹气体流量为 400 L/min 时, 实验过程的脱硫率非常小, 低于 50%, 脱硫速率常数也很小, 低于 0.02 min⁻¹; 底吹气体流量为 500 L/min 时, 脱硫率可达到 50% 以上, 脱硫速率常数高于 0.03 min⁻¹; 底吹气体流量为 600 ~ 700 L/min 时, 脱硫率可达到 60% 以上, 脱硫速率常数高于 0.035 min⁻¹。因此, 底吹气体流量为 400 L/min 时, 脱硫率和脱硫速率常数均较低, 不适合用于深脱硫生产; 流量为 500 ~ 700 L/min 时, 脱硫率和脱硫速率常数显著增大, 建议脱硫期使用。

底吹气体流量遵循以下原则进行操作:

- (1) 精炼前 3 ~ 5 min 为化渣和合金化期, 底吹气体流量为 800 L/min;
- (2) 化渣结束后至精炼的 10 ~ 15 min 期间为钢水升温阶段, 底吹气体流量为 200 ~ 400 L/min;
- (3) 升温阶段后为合金微调 and 脱硫期, 即升温阶段后至精炼的 30 ~ 35 min 期间, 底吹气体流量为 500 ~ 700 L/min;

- (4) 精炼 35 min 后, 根据钢水成分进行微调, 如果需要继续脱硫, 则底吹气体流量仍然为 500 ~ 700 L/min; 如果钢水成分达到目标, 则改为软搅拌, 底吹气体流量小于 200 L/min。

2.2 试用效果

根据以上研究结果, 在 X70 钢种上进行深脱硫试验, 工艺流程为: KR 铁水预脱硫 → 180 t 转炉冶炼 → LF → RH →

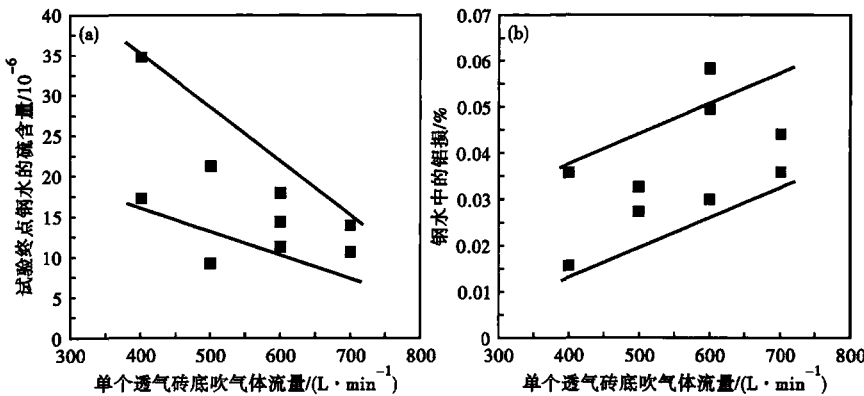


图2 底吹气体流量对硫含量(a)和酸溶铝的损失(b)的影响

Fig. 2 Effect of bottom gas blowing rate on end sulphur content in liquid (a) and loss of soluble aluminium in liquid (b)

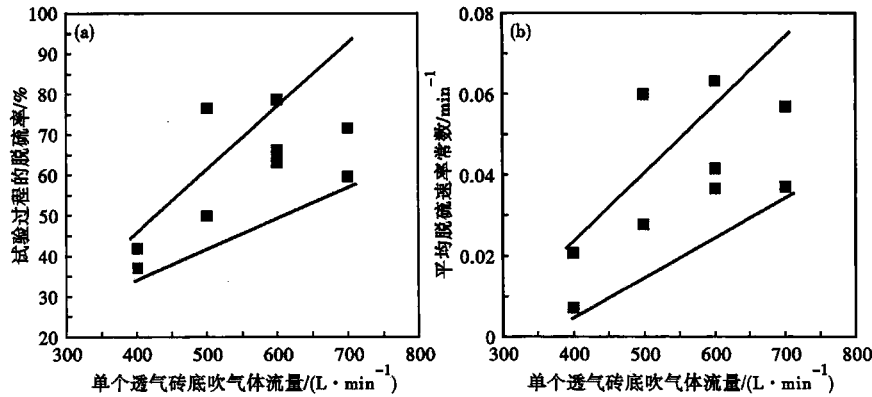


图 3 底吹气体流量对脱硫率(a)和脱硫速率常数(b)的影响

Fig.3 Effect of bottom gas blowing rate on desulphurization rate (a) and average desulphurization rate constant (b)

表 1 LF 精炼终点炉渣成分 / %

Table 1 Ingredient of slag at end of LF refining / %

炉号	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	(TFe + MnO)	S
1	46.1	33.3	5.2	11.5	1.2	0.41
2	54.7	32.5	5.0	6.6	0.8	0.48
3	53.0	29.2	6.5	6.2	1.3	0.36
4	50.0	36.3	5.7	7.3	1.4	0.34

表 2 LF 精炼过程[S]的变化和精炼终点的[Al] / %

Table 2 Change of [S] during LF refining and [Al] at end of LF refining / %

炉号	[S]			[Al]
	到站	过程	终点	终点
1	0.007 7	0.001 7	0.000 9	0.047 8
2	0.007 2	0.001 3	0.000 8	0.053 4
3	0.005 6	0.000 9	0.000 8	0.046 9
4	0.005 6	0.001 3	0.000 9	0.052 0

板坯连铸,生产过程的按照上述结论进行,共生产 4 炉钢。LF 精炼终点的炉渣成分实际为:45% ~ 55% (CaO), 29% ~ 40% (Al₂O₃), ≤ 10% (SiO₂), ≤ 12% (MgO), ≤ 1.5% (TFe + MnO), 基本处于设计范围内,在 40 min 内将钢液中[S]降低到了 10 × 10⁻⁶ 以下,深脱硫效果较好。精炼终点的炉渣成分见表 1 所示,过程钢液中[S]的变化和精炼终点的 [Al]见表 2 所示。

3 结论

(1) 根据管线钢的特点,开发了适用于管线钢的 LF 精炼深脱硫精炼渣的成分为 45% ~ 55% (CaO), 30% ~ 40% (Al₂O₃), ≤ 10% (SiO₂), ≤ 10% (MgO), ≤ 1.5% (TFe + MnO)。

(2) 制定了与炉渣成分相适应的造渣制度。炉渣主要来源为石灰、Al 脱氧产物和少量的转炉下渣。造渣用石灰分两步加入,出钢加入部分石灰,使 LF 到站炉渣的 CaO/Al₂O₃ 约为 1.6; 剩余石灰在 LF 到站时加入,终渣的 CaO/Al₂O₃ 控制在 1.2 ~ 1.9。

(3) 在大生产条件下,考察了钢包底吹气体流量对脱硫速率的影响。脱硫速率常数随着底吹气体流量的增加而增大,底吹气体流量大于 400

L/min 时,脱硫速率常数显著增大,脱硫期推荐使用 500 ~ 700 L/min 的流量。

(4) 研究成果应用于 X70 管线钢生产时,取得了良好的深脱硫效果,LF 精炼 40 min 内可将钢液中[S]降低到 10 × 10⁻⁶ 以下。

参考文献

- [1] 张彩军,蔡开科,袁伟霞,等. 管线钢的性能要求与炼钢生产特点[J]. 炼钢,2002,18(5):40-46.
- [2] Ogawa K, Onoue T. Mixing and Mass Transfer in Ladle Refining Process[J]. ISIJ International, 1989, 29(2):148-153.
- [3] 郝宁,王新华,刘金刚,等. MgO 含量对 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 精炼渣脱硫能力的影响[J]. 炼钢,2009,25(4):16-19.
- [4] 焦兴利,王泉. 高强度管线钢精炼渣系的开发与实践[J]. 特殊钢,2010,31(3):27-29.
- [5] 宋满堂,王会忠,王新华. 极低硫 X70 钢的 LF 精炼工艺研究[J]. 钢铁,2008,43(12):38-41.
- [6] 王新华. 适用于中厚板类钢种的合理炉外精炼工艺探讨[C]. 2008 年全国炼钢—连铸生产技术会议文集,北京:冶金工业出版社,2008:14-24.
- [7] Ogura Y, Kikuchi Y, Hasegawa T, et al. Development of Secondary Refining Process and Its Application to Production of Clean Steel[J]. Tetsu-to-Hagane, 1986, 72(9):1309-1315.
- [8] Ghosh A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications[M]. CRC Press, 2001:200-2002.
- [9] Fruehan R J. The Making, Shaping and Treating of Steel—Steelmaking and Refining Volume [M]. 11 Eds. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998:670-671.

邹长东(1983-),男,博士(2010 年上海大学),研究员,低成本洁净钢冶炼工艺开发. E-mail: dreamelf98@163.com

收稿日期:2013-04-24